

СМИРНОВ Сергей Леонидович

**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
НЕПРЕРЫВНОЛИТОЙ ЗАГОТОВКИ ИЗ МЕДИ В
УСЛОВИЯХ ИНТЕНСИВНОГО ВНЕШНЕГО ОХЛАЖДЕНИЯ**

Специальность 05.16.04 - «Литейное производство»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург-2010

Работа выполнена в Государственном общеобразовательном учреждении высшего профессионального образования «Уральский государственный технический университет–УПИ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Мысик Раиса Константиновна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Вдовин Константин Николаевич

кандидат технических наук
Чухланцев Сергей Николаевич

Ведущая организация: Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования «Южно-Уральский
государственный университет»,
г. Челябинск

Защита состоится 28 мая 2010 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 при Государственном общеобразовательном учреждении высшего профессионального образования «Уральский государственный технический университет–УПИ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» в зале Ученого Совета (ауд. I) по адресу: 620002, г. Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19, УГТУ-УПИ.

Ваш отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенных гербовой печатью, просим направлять по адресу: 620002, г. Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19, УГТУ-УПИ, ученому секретарю. Факс: (343) 374-38-84, 374-53-35. E-mail: kafedralp@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного общеобразовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский государственный технический университет–УПИ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина».

Автореферат разослан «26» апреля 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
профессор, доктор технических наук

Карелов С. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В настоящее время наметилась тенденция в развитии техники и технологии обработки цветных металлов, заключающаяся в переходе от дискретных к непрерывным и совмещенным процессам литья и прокатки. Это позволяет существенно повысить производительность установок, качество продукции, обеспечить существенную экономию дорогостоящих материалов, улучшить технико-экономические показатели. Непрерывными и совмещенными процессами в мире производят 96% медной проволочной заготовки и лишь 4% – методом прокатки вайербарсов на сортовом стане. При этом примерно половина всего объема производства рафинированной меди перерабатывается в проволочную заготовку или катанку диаметром 8 мм для последующего производства проволоки, кабеля и других проводников тока.

Наиболее производительным процессом изготовления катанки методом совмещенного литья и прокатки является технология «Contirod». Качество изделий, получаемых обработкой давлением, в значительной степени определяется структурой и уровнем свойств литого металла, его физической и химической однородностью. При изготовлении медной катанки на этапе получения литой заготовки возникают трудности, связанные с образованием газовой пористости, неслитин и трещин. Кроме того, при производстве меди полунепрерывными и непрерывными методами в формообразующих устройствах осуществляется интенсивный теплоотвод, который приводит к ярко выраженной транскристаллизации в структуре литой заготовки. Наличие такой структуры неблагоприятно для пластической обработки, так как для нее характерны более слабые межзеренные связи, приводящие к образованию трещин на поверхности литой заготовки при выходе ее из формообразующего устройства, а также в первых проходах при прокатке. Наличие трещин и газовой пористости на поверхности литой заготовки приводит к снижению сортности катанки и ее повышенной обрывности при волочении, что не позволяет получать проволоку тонких размеров. Одним из способов эффективного воздействия на структуру и свойства металла на этапе его затвердевания является модифицирование расплава, которое в условиях разлива по технологии «Contirod» является наиболее технологичным способом воздействия на расплав.

В связи с этим исследование особенностей формирования структуры и свойств литых заготовок в условиях интенсивного внешнего охлаждения, а также совершенствование технологического регламента непрерывного литья заготовок в ленточный водоохлаждаемый кристаллизатор, обеспечивающего получение медных заготовок с мелкозернистой структурой без дефектов, является в настоящее время важной и актуальной задачей.

Работа выполнялась в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» по лоту «Проведение научных исследований коллективами научно-образовательных центров в области физики конденсированных сред, физического материаловедения» шифр 2010-1.1-121-011 по теме «Исследование взаимосвязи текстурного состояния со структурой и комплексом свойств в металлических материалах с различным типом кристаллической решетки» (государственный контракт №02.740.11.0537).

Цель работы

Исследование особенностей формирования структуры и свойств литых заготовок из меди различной чистоты для дальнейшей пластической обработки в условиях интенсивного внешнего охлаждения с применением модифицирования расплава.

Основное внимание было уделено решению следующих задач:

- выполнению сравнительного анализа влияния способов литья на структуру и свойства литых медных заготовок;
- исследованию влияния технологических параметров непрерывного литья в ленточный водоохлаждаемый кристаллизатор на качество литой заготовки и катанки;
- изучению влияния модифицирующих добавок на структуру и свойства меди с различным содержанием примесей с целью получения благоприятной структуры и свойств литых заготовок для пластической деформации;
- корректировке технологических параметров непрерывного литья меди, обеспечивающих высокое качество литого и деформированного металла.

Научная новизна работы

1. Установлена взаимосвязь между скоростью и температурой литья меди в ленточный водоохлаждаемый кристаллизатор, позволяющая прогнозировать глубину лунки жидкого металла и температурное поле непрерывнолитой заготовки.
2. Определены условия развития последовательной, последовательно-объемной и объемной кристаллизации меди марок М00 и М1 в зависимости от условий кристаллизации и размера литой заготовки.
3. Установлено различие в механизме модифицирования меди редкоземельными металлами в зависимости от содержания в ней примесей.

Практическая значимость работы

Уточнены технологические параметры непрерывного литья меди марки М00 при литье в ленточный водоохлаждаемый кристаллизатор, обеспечивающие получение качественных литых заготовок размером 120×70 мм. Разработана номограмма, позволяющая скорректировать глубину лунки жидкого металла в зависимости от скорости литья и тем самым снизить вероятность образования горячих трещин. Рекомендовано соотношение содержания кислорода и водорода в меди, обеспечивающее формирование литой заготовки без газовой пористости. Предложено использование комплексного модификатора для обработки расплава меди с целью получения мелкокристаллической однородной структуры и равномерного распределения механических свойств по сечению литой заготовки.

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на XIV отчетной конференции молодых ученых ГОУ ВПО «УГТУ - УПИ», г. Екатеринбург, 2008 г., IX съезде литейщиков России, г. Уфа, 2009 г., X International Russian–Chinese Symposium, г. Хабаровск, 2009 г.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 5 печатных работ, 1 из которых в изданиях, рекомендованных ВАК.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов по работе, библиографического списка из 110 наименований и приложений, изложена на 171 странице машинописного текста, содержит 94 рисунка, 11 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее основная цель и задачи, приведены основные научные положения, выносимые на защиту, а также показана практическая значимость результатов работы.

Глава 1. Состояние вопроса

В главе представлен обзор технической литературы, касающийся проблемы получения качественных литых заготовок из меди различных марок. В настоящее время наибольшее применение находят способы изготовления продукции совмещенными методами литья и прокатки. Представлен анализ преимуществ и недостатков современных литейных агрегатов для получения медной катанки.

На протяжении длительного периода времени обрабатывались и проверялись на практике технологические режимы, позволяющие получать слитки без внутренних дефектов и с качественной поверхностью. Повышенная скорость литья, значительный перегрев металла и интенсивный внешний теплоотвод приводят к образованию крупной кристаллической структуры, возникновению значительных температурных градиентов по сечению слитка, способствуют образованию трещин в слитках. В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по предельной скорости литья слитков, ограниченной прорывами жидкого металла или образованием межкристаллитных трещин и других внутренних дефектов. Представлены аналитические методы исследования теплообмена между литой заготовкой и формообразующим устройством. Практика свидетельствует о том, что наилучшие результаты при пластической обработке литых заготовок достигаются при наличии мелкой равноосной и однородной по всему объему слитка макроструктуры.

Известно много способов воздействия на кристаллизующийся расплав. Подробно рассмотрены способы введения малых добавок в расплав с целью измельчения кристаллического зерна в литых заготовках из различных металлов и сплавов. Показано, что эффект модифицирования в значительной степени зависит от условий обработки расплава – способа введения, размера кусков модификатора, температуры металла, места ввода, продолжительности действия модификатора.

В результате выполненного анализа литературных данных по рассматриваемой в работе проблеме сформулированы цель и задачи исследования.

Глава 2. Методики исследования

В ходе проведения работы использованы как методики по ГОСТ, так и оригинальные методики. Перечислены материалы и оборудование, применяемые при проведении лабораторных и промышленных экспериментов. Представлены методики определения механических свойств литых заготовок и металлографического исследования образцов.

Подготовка образцов осуществлялась на комплексе шлифовально-полировального оборудования RotoPol-11 фирмы Struers. Определение массовой доли кислорода и водорода производилось на газоанализаторе фирмы «Eltra» марки ROH-600, а определение массовой доли серы осуществлялось на газоанализаторе марки CS 800. Химический анализ проб металла осуществлялся спектральным методом на спектрометре SPECTROLAB-S. Для изучения дендритного строения литых образцов использовался оптический микроскоп LECO-SA2000 со встроенной цифровой камерой SONY DVC-R500. Определение среднего размера дендритной ячейки осуществлялось с помощью программного продукта SIAMS Photolab 700.

Глава 3. Исследование влияния технологических параметров непрерывного литья меди на структуру и свойства литых заготовок

Качество полуфабрикатов из меди, получаемых методами обработки металлов давлением, во многом определяется качеством непрерывнолитых заготовок. При производстве заготовок различными способами реализуются разные технологические режимы, оптимальные для получения заготовок требуемого размера и сечения. Литые заготовки разного сечения, полученные при различных условиях кристаллизации из меди одной марки, могут сильно различаться по структуре и механическим свойствам. В работе исследованы прочностные свойства и структура меди в зависимости от следующих вариантов ее производства под пластическую деформацию (рис.1):

- наполнительное литье в вертикальную изложницу;
- получение литой заготовки при литье в водоохлаждаемый ленточный кристаллизатор по технологии Contirod;
- получение литой заготовки методом полунепрерывного вертикального литья;
- получение литой заготовки методом вытягивания вверх по технологии UP-CAST;
- получение литой заготовки малого сечения методом горизонтального непрерывного литья.

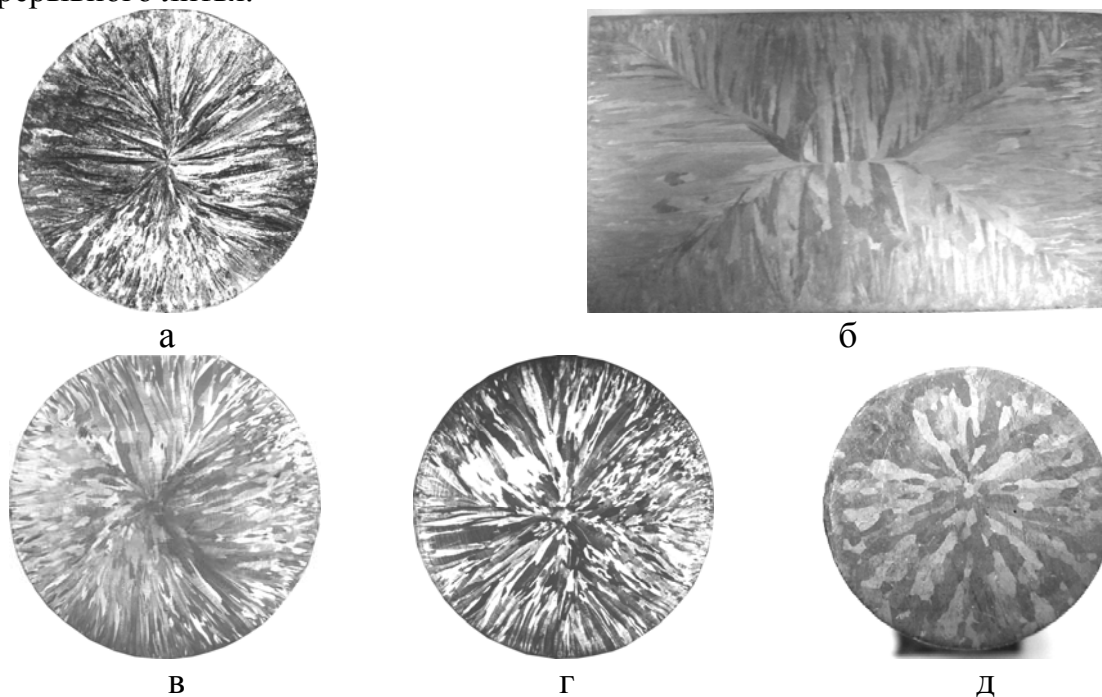


Рис.1. Макроструктура меди в зависимости от способа ее производства: а – слиток наполнительного литья диаметром 40 мм; б – заготовка размером 120x70 мм, отлитая в водоохлаждаемый ленточный кристаллизатор; в – слиток полунепрерывного вертикального литья диаметром 200 мм; г – заготовка диаметром 8 мм, отлитая методом вытягивания вверх по технологии UP-CAST; д – заготовка диаметром 14 мм, отлитая методом горизонтального непрерывного литья

Установлено, что при всех вариантах производства заготовки из меди ее макроструктура характеризуется крупнокристаллическим столбчатым строением с наличием мест стыка столбчатых кристаллов, обусловленным высокой теплопроводностью меди и значительной интенсивностью теплоотвода в зоне первичного охлаждения. При литье меди в ленточный водоохлаждаемый кристаллизатор количество теплоты, отводимое в зоне первичного охлаждения, составляет величину $Q = 756000$ кДж, в случае полунепрерывного вертикального

литья – $Q = 283500$ кДж, в случае горизонтального непрерывного литья – $Q = 84000$ кДж. Анализ прочностных свойств заготовок под последующую обработку давлением показал, что сопротивление деформации металла при уровне относительного обжатия 30% может варьироваться с разницей до 35 % в зависимости от способа литья.

Выявлено, что наиболее неблагоприятная структура с точки зрения дальнейшей пластической деформации формируется в литой заготовке при литье в ленточный водоохлаждаемый кристаллизатор. Макроструктура литой заготовки характеризуется наличием зон с различным направлением роста кристаллов, а также большой протяженностью границ стыковых зон. Яркое выраженное дендритное строение, обусловленное интенсивным теплоотводом, может приводить к анизотропии свойств литой заготовки. Схема установки литья медных заготовок в ленточный кристаллизатор приведена на рис. 2.

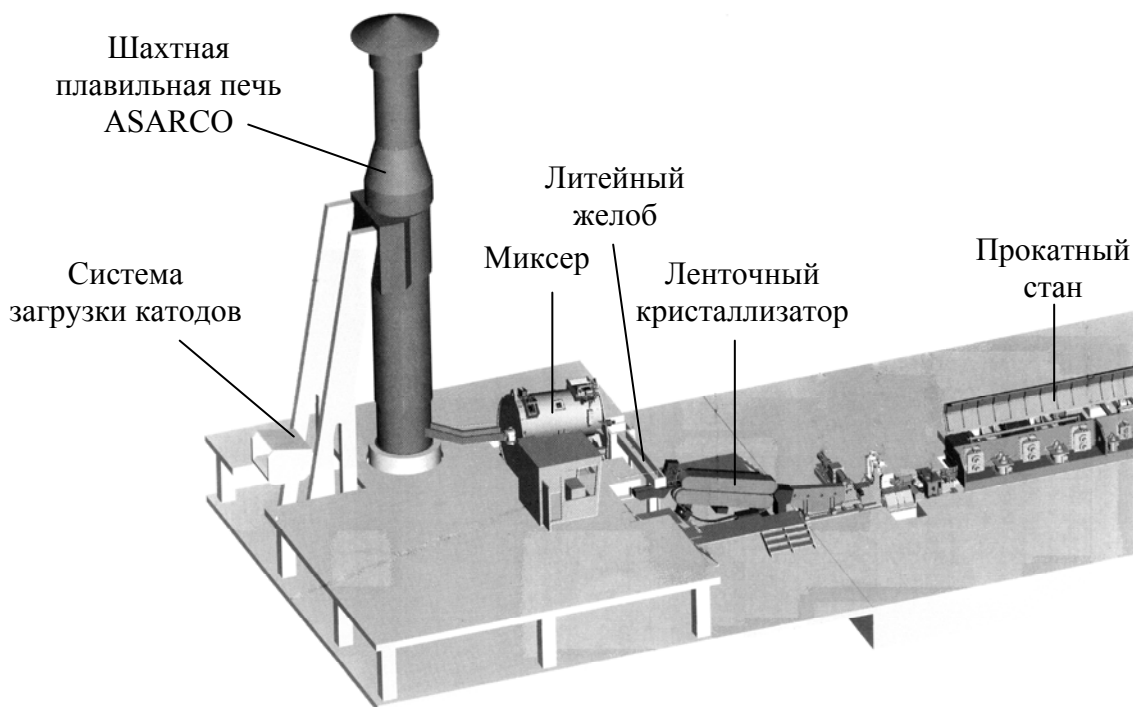


Рис. 2. Схема установки литья медных заготовок в ленточный кристаллизатор

Для оценки анизотропии свойств литой заготовки из меди марки М00 была определена твердость по Бринеллю в поперечном и продольном вертикальном и горизонтальном сечениях литой заготовки, полученной при действующих технологических параметрах разливки: скорость литья 10,5 м/мин, температура литья 1115-1117°C, температура воды на входе в кристаллизатор 20°C, на выходе – 25°C. Установлено, что твердость, измеренная по направлению оси роста кристалла, оказывается величиной большей (44...45 НВ), чем величина твердости, измеренная в ортогональном направлении оси роста кристалла (42,5...43,5 НВ). Различие в значениях твердости обусловлено меньшими значениями нормального модуля упругости дендрита в направлении $\langle 100 \rangle$ 78 ГПа против 126 ГПа для направления $\langle 110 \rangle$ и 159 ГПа для направления $\langle 111 \rangle$. Малые значения нормального модуля упругости подразумевают высокие значения упругой компоненты деформации.

На формирование структуры литой заготовки существенное влияние оказывает теплоотвод в зоне первичного охлаждения, определяемый различными технологическими параметрами литья. Изменяя технологические параметры литья, можно в существенной степени повлиять на формирование макроструктуры литой

заготовки. Устранение стыковых зон и измельчение макроструктуры позволяет уменьшить анизотропию свойств литой заготовки и способствует устранению поперечных трещин, формирующихся по причине слабых межзеренных связей крупных столбчатых кристаллов.

Для исследования влияния технологических параметров литья на макроструктуру литой заготовки из меди марки М00 проведены опыты по оценке влияния температуры и скорости литья на формирование макроструктуры заготовки. В ходе исследования сравнивалась макроструктура литой заготовки в поперечном сечении, отлитой при разных скоростях литья 7, 8, 9 и 10 м/мин и температуре литья 1120°C. Анализ макроструктуры показал, что при всех скоростях литья имеет место наличие четырех зон столбчатых кристаллов, имеющих различную протяженность и стыкующихся по пяти плоскостям (рис. 3).

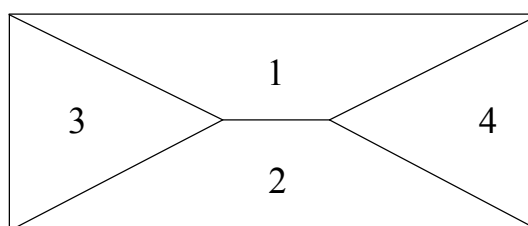


Рис. 3. Схема расположения структурных зон литой заготовки при металлографическом анализе

При этом протяженность структурных зон (расстояние от соответствующей стороны до места стыка столбчатых кристаллов в центре заготовки) практически не зависит от скорости литья (табл. 1). Однако суммарная протяженность границ между структурными зонами увеличивается с повышением скорости литья (табл. 2).

Таблица 1

Протяженность структурных зон заготовки

Скорость литья, м/мин	Протяженность структурных зон от соответствующей стороны к центру заготовки, мм			
	1	2	3	4
7	34,5	34,0	56,6	56,2
8	34,8	33,8	58,5	55,0
9	35,0	33,0	52,5	57,5
10	35,5	32,5	54,0	53,0

Таблица 2

Протяженность границ между структурными зонами

Скорость литья, м/мин	Протяженность границ между структурными зонами заготовки, мм					Суммарная протяженность границ, мм
	1-3	2-3	1-2	1-4	2-4	
7	59	58	9	56	56	238
8	60	58	14	55	56	243
9	57	56	20	61	59	253
10	59	57	26	59	57	258

При скорости литья 7 м/мин она составляет 238 мм, а при скорости литья 10 м/мин – 258 мм. Установлено, что средний размер зерен в поперечном сечении уменьшается при увеличении скорости литья (табл. 3), кроме того, зерна с наименьшим размером располагаются в зонах 2 и 3, что обусловлено более интенсивным теплоотводом в этих зонах от кристаллизующейся заготовки к охлаждающей воде.

Таблица 3

Средний размер столбчатых зерен в поперечном сечении

Скорость литья, м/мин	Средний размер столбчатых зерен в поперечном сечении по структурным зонам заготовки, мм			
	1	2	3	4
7	2,26	1,91	1,83	2,06
8	1,94	1,60	1,57	1,70
9	1,63	1,40	1,42	1,54
10	1,41	1,25	1,30	1,37

В ходе эксперимента оценено влияние температуры заливки на макроструктуру литой заготовки. Установлено, что при температурах заливки 1120°C и 1130°C и скорости литья 10 м/мин протяженность границ между структурными зонами практически не меняется (табл. 4). Определение среднего размера столбчатых зерен в поперечном сечении по методу Салтыкова-Джеффиса выявило отличие размера зерен в зависимости от расположения структурной зоны в заготовке (табл. 5). Более мелкие зерна наблюдаются в зоне 3. Из табл. 4 видно, что с увеличением температуры литья размер зерна во всех зонах литой заготовки незначительно увеличивается. Это подтверждает общепринятые представления о влиянии температуры расплава на процесс формирования структуры литых заготовок при непрерывном литье.

Таблица 4

Протяженность границ между структурными зонами

Температура литья, °C	Протяженность границ между структурными зонами заготовки, мм					Суммарная протяженность границ, мм
	1-3	2-3	1-2	1-4	2-4	
1120	62	59	19	60	61	261
1130	61	60	23	58	57	259

Таблица 5

Средний размер столбчатых зерен в поперечном сечении

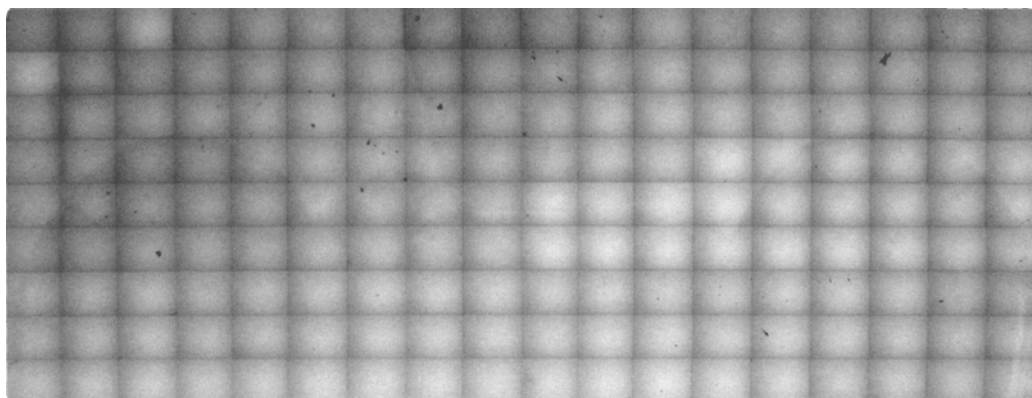
Температура литья, °C	Средний размер столбчатых зерен в поперечном сечении по структурным зонам заготовки, мм			
	1	2	3	4
1120	1,51	1,54	1,38	1,56
1130	1,59	1,68	1,52	1,67

Наряду с исследованием макроструктуры изучалось качество поверхности литой заготовки. Глубина неслитин на нижней поверхности заготовки при температуре литья 1120°C может достигать 2 мм, а протяженность – до 60 мм, при этом края неслитин острые, ступенчатые, что может вызывать при последующей

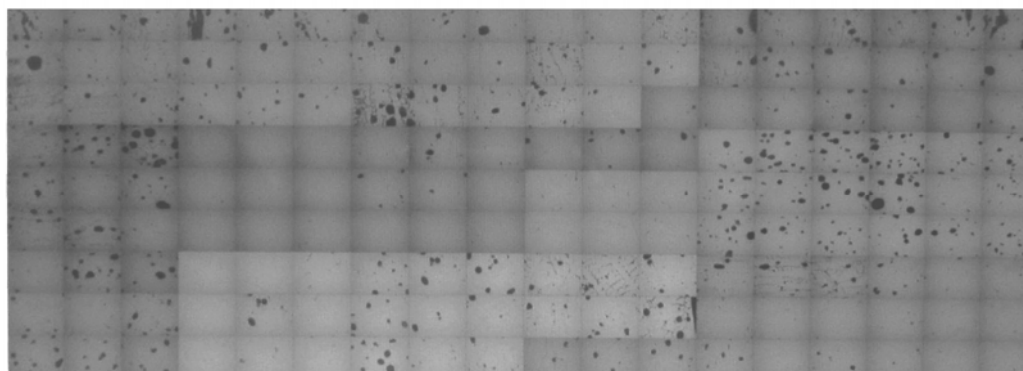
прокатке закатки и образование плен. Образование неслитин обусловлено низкой жидкотекучестью расплава меди вследствие относительно низкой его температуры и контактом с холодной лентой при входе металла в кристаллизатор. Установлено, что повышение температуры литья оказывает заметное влияние на протяженность и глубину неслитин на поверхности литой заготовки. Выявлено, что при увеличении температуры литья на 10°C протяженность и глубина неслитин уменьшается на 50%.

Анализ качества поверхности литой заготовки показал, что повышение температуры литья приводит к увеличению размеров поперечных трещин на поверхности заготовки. При снижении скорости литья до 9 м/мин при температуре литья 1120°C образования трещин на поверхности литой заготовки не наблюдалось. Это, вероятно, объясняется тем, что литая заготовка, получаемая при высокой скорости и температуре литья на выходе из кристаллизатора имеет недостаточную прочность твердой корочки, что приводит к образованию трещин.

В работе изучена твердость литой заготовки, полученной при различных технологических режимах литья. Установлено, что твердость литой заготовки в поперечном сечении возрастает при уменьшении скорости литья. При скорости литья 9 м/мин значения твердости изменяются от 43,5 до 48 НВ, а при скорости литья 10,5 м/мин - от 37 до 43,7 НВ. Вероятно, снижение твердости меди обусловлено наличием большого количества пор в литой заготовке. Установлено, что при скорости литья 9 м/мин отмечаются лишь единичные мелкие поры в отдельных зонах заготовки. При скорости литья 10,5 м/мин в заготовке наблюдаются скопления большого количества пор в верхней и боковых зонах заготовки (рис. 4).



а



б

Рис. 4. Распределение пористости по сечению литой заготовки, отлитой при скорости литья 9 м/мин (а) и 10,5 м/мин (б)

На качество медной катанки существенное влияние оказывает содержание кислорода и водорода в меди. Для оценки содержания кислорода и водорода в меди производился отбор проб жидкого металла по литейному тракту от плавильной печи до формообразующего устройства при скорости литья 9 м/мин и температуре литья 1120 и 1130°C.

Анализ содержания кислорода и водорода в отобранных пробах показал, что содержание этих газов в меди зависит от места отбора пробы и технологических параметров литья и колеблется в значительных пределах (рис. 5,6).

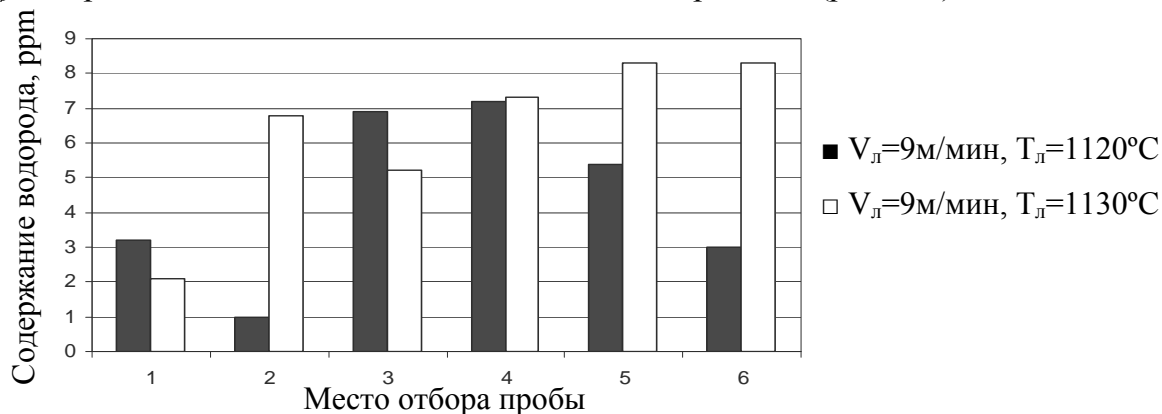


Рис. 5. Содержание водорода в меди в зависимости от технологических параметров литья и места отбора пробы: 1 – литейный желоб до шлакоприемника; 2 – шлакоприемник; 3 – литейный желоб до фильтра; 4 – литейный желоб после фильтра; 5 – литейный ковш; 6 – разливочный лоток

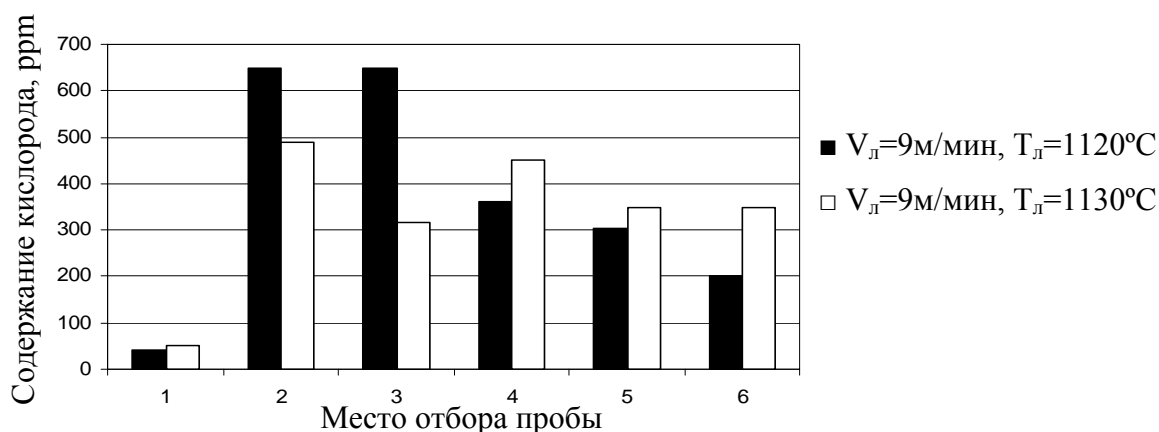


Рис. 6. Содержание кислорода в меди в зависимости от технологических параметров литья и места отбора пробы: 1 – литейный желоб до шлакоприемника; 2 – шлакоприемник; 3 – литейный желоб до фильтра; 4 – литейный желоб после фильтра; 5 – литейный ковш; 6 – разливочный лоток

Следует отметить, что процесс плавки и литья происходит в непрерывном режиме и количество водорода определяется в основном содержанием его в жидкой меди на выходе из плавильного агрегата.

Анализ распределения содержания кислорода и водорода по литейному тракту показал, что связь между содержанием водорода и кислорода в большинстве случаев не подчиняется общепринятым представлениям о совместном присутствии кислорода и водорода в меди. Минимальное содержание кислорода (40-50 ppm) зафиксировано в пробах, отобранных на участке перед шлакоприемником. Вероятно, это связано с тем, что после вдувания воздуха в расплав меди для снижения растворимости водорода кислород не успевает в ней раствориться. В пробе, отобранной из шлакоприемника, отмечается значительное увеличение содержания кислорода. В конце литейного тракта минимальное содержание

кислорода 200 ppm наблюдается в пробе, отобранной при температуре литья 1120°C, а максимальное 361 ppm – при температуре литья 1130°C. По результатам анализа выявлено, что по литейному тракту наблюдаются значительные колебания содержания кислорода в меди от 40 до 650 ppm, что является недопустимым. Мировой опыт производства медной катанки по технологии «Contirod» показывает, что для получения качественной медной катанки необходимо поддерживать содержание кислорода в меди не выше 200 ppm.

Установлено, что содержание водорода в меди по литейному тракту существенно изменяется. Минимальное содержание водорода (1 ppm) наблюдается в пробе, отобранной из шлакоприемника при температуре расплава 1120°C. По мере движения расплава по литейному тракту происходит повышение содержания водорода. Максимальное содержание водорода (8,3 ppm) наблюдается в пробах, отобранных в литейном ковше и разливочном лотке при температуре расплава 1130°C. На основании результатов исследования с целью снижения вероятности образования газовых дефектов рекомендована температура литья меди марки М00 в ленточный водоохлаждаемый кристаллизатор 1115...1120°C.

Вероятность образования горячих трещин в литой заготовке при непрерывном литье в значительной степени определяется перепадом температур по сечению кристаллизующейся заготовки. Кроме того, во избежание прорыва расплава на выходе из кристаллизатора необходимо, чтобы лунка жидкого металла не выходила за пределы кристаллизатора. Для оценки вероятности возникновения горячих трещин в литой заготовке в зависимости от температуры и скорости литья выполнен расчет изменения температуры по сечению кристаллизующейся заготовки размером 120×70 мм по мере ее продвижения в ленточном водоохлаждаемом кристаллизаторе длиной 4 м. За основу для расчета было принято уравнение нестационарной теплопроводности Фурье. Установлено, что перепад температур между центром заготовки и ее поверхностью при скорости литья от 8 до 11 м/мин и температуре литья в диапазоне 1115-1140°C незначительно зависит от скорости и температуры литья (табл. 6).

Таблица 6

Перепад температуры между центром заготовки и ее поверхностью
в зависимости от скорости и температуры литья, °C

Скорость литья, м/мин	Температура литья, °C			
	1115	1120	1130	1140
8	95,81	96,24	97,1	97,94
9	96,73	97,17	98,03	98,88
10	97,51	97,94	98,82	99,67
11	97,89	98,32	99,21	100,06

На основании полученных в результате расчета данных определены закономерности нарастания твердой корочки меди во времени при различных температурах литья. При температуре литья 1115°C толщина корочки определяется зависимостью от времени $\delta=1,201\tau^{1,1737}$, при 1120°C – $\delta=0,8878\tau^{1,2475}$, при 1130°C – $\delta=0,55\tau^{1,3445}$, при 1140°C – $\delta=0,2957\tau^{1,4963}$. На основании полученных закономерностей нарастания твердой корочки построены профили лунок жидкого металла в зависимости от температуры и скорости литья. Анализ полученных профилей лунок жидкого металла показал, что с увеличением скорости и температуры литья глубина лунки увеличивается (табл. 7).

Зависимость глубины лунки жидкого металла от температуры
и скорости литья, м

Скорость литья, м/мин	Температура литья, °С			
	1115	1120	1130	1140
8	2,36	2,65	2,95	3,24
9	2,53	2,85	3,17	3,48
10	2,93	3,29	3,66	4,03
11	3,24	3,65	4,05	4,46

При температуре литья 1115 и 1120°С при всех исследуемых скоростях литья лунка жидкого металла остается в пределах кристаллизатора. При температуре литья 1130°С и скорости литья 11 м/мин лунка жидкого металла незначительно выходит за пределы кристаллизатора. При температуре литья 1140°С лунка жидкого металла выходит за пределы кристаллизатора уже при скорости литья 10 м/мин, а при скорости литья 11 м/мин лунка жидкого металла значительно выходит за пределы кристаллизатора. На основании результатов расчета рекомендована скорость литья 9-9,5 м/мин.

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о том, что изменение технологических параметров литья не позволяет существенно изменить кристаллическую структуру литой заготовки. Одним из эффективных способов воздействия на структуру литого металла является модифицирование расплава.

Глава 4. Изучение влияния модифицирующих добавок на процесс кристаллизации меди

Существует множество теорий, описывающих механизм влияния модифицирующих добавок на структуру и свойства сплавов. В работе при выборе модифицирующих добавок для меди руководствовались электронной теорией модифицирования, основы которой были заложены Г. В. Самсоновым, В. К. Григоровичем, Д. Н. Худокормовым, В. Тиллером, Т. Такаши и другими. Согласно этой теории элементы, имеющие меньшую величину электроотрицательности или эффективного ионизационного потенциала $U_{эф}$, чем металлическая основа сплава, будут оказывать в той или иной мере модифицирующее воздействие при кристаллизации. Элементы, имеющие большую величину $U_{эф}$, чем металлическая основа сплава, будут оказывать демодифицирующее воздействие, т. е. будут способствовать укрупнению кристаллической структуры. Это связано с тем, что чем ниже величина ионизационного потенциала, тем легче элемент отдает свои валентные электроны, и наоборот. Вторым фактором, характеризующим способность элемента оказывать влияние на формирование структуры, следует считать растворимость элемента в матрице сплава. Элемент, обладающий свойствами модификатора, должен иметь низкую растворимость в твердом металле и ограниченную – в жидком. Оба указанных фактора входят в полуэмпирическую формулу для расчета коэффициента модифицирующей активности элементов:

$$\mu = (U_{ме} - U_{мод}) / C_s,$$

где μ – коэффициент модифицирующей активности, эВ/ат. %; C_s – растворимость модификатора в твердом металле, ат. %; $U_{ме}$, $U_{мод}$ – эффективный ионизационный потенциал матрицы и модификатора, эВ.

Величина μ может служить для оценки модифицирующей активности различных элементов. Значения коэффициента μ для различных элементов в меди приведены в табл. 7.

Таблица 7

Коэффициенты модифицирующей активности элементов в меди

Элемент	C _s , ат. %	U _{мод.} эВ	μ , эВ/ат. %
Модификаторы			
La	0,001	2,15	410
Ce	0,001	2,25	310
Pr	0,001	2,24	320
Nd	0,001	2,35	210
Mg	3	2,42	0,05
Ca	20	1,86	0,04
B	0,5	1,44	2,24
Y	0,001	2,3	260
Ti	0,001	2,55	10
Демодификаторы			
Fe	0,3	3	-1,47
Co	9	3,11	-0,06
Ni	100	3,2	-0,006
Mn	25	3,66	-0,04
Cr	0,2	3,47	-4,55
Al	20	3,14	-0,03
Mo	0,0001	3,29	-7300
Si	7	3,84	-0,18
C	0,0001	4,86	-23000
Nb	0,0001	3,42	-8600
Sn	0,0001	3,31	-7500
V	8	3,71	-0,14
Ta	0,0001	3,44	-8800
W	7	3,81	-0,18
P	0,6	4,3	-2,9
O	1,54	5,5	-1,91
Zr	0,001	2,87	-310

Примечание: Для меди U=2,56 эВ.

Из всех перечисленных элементов наиболее доступными и относительно недорогими являются магний и титан, поэтому на начальном этапе изучалось их влияние на формирование структуры и свойств меди марки М1. Магний вводился из расчета 0,002-0,1 мас. %, титан – 0,002-0,024 мас. %. Навеска модификатора запрессовывалась в медную трубку и вводилась в расплав меди при температуре 1160-1180°C. Модифицированный расплав заливался в металлическую изложницу для получения слитка диаметром 40 мм и длиной 435 мм. Кроме того, отливался контрольный слиток без ввода модификатора. Установлено, что при введении магния и титана в медь наблюдается измельчение кристаллической структуры, повышение прочностных свойств и снижение относительного удлинения. При введении магния происходит уменьшение средней площади сечения зерна с 5,5 до 1,1 мм² и происходит изменение структуры с крупной столбчатой на мелкую равноосную. Временное сопротивление разрушению при растяжении увеличивается со 163 до 175 МПа, относительное удлинение снижается с 45 до

40%. При введении в расплав меди титана происходит уменьшение средней площади сечения зерна с 6,5 до 1,3 мм². Временное сопротивление разрушению при растяжении увеличивается со 160 до 184 МПа, твердость по Виккерсу возрастает с 51 до 57 HV, относительное удлинение снижается с 47 до 42%. Повышение прочностных свойств при введении магния и титана можно объяснить измельчением структуры и микролегированием меди данными элементами.

Ранее выполненные исследования по модифицированию медных сплавов показали, что для повышения эффективности модифицирования рекомендуется вводить титан совместно с бором. В работе изучалось влияние комплексного модификатора в виде лигатуры Al-5Ti-1B на структуру и свойства меди марки М00. При этом полагали, что присутствующие в лигатуре частицы тугоплавких интерметаллидов типа Al₃Ti, TiB₂, AlB₂ будут являться дополнительными центрами кристаллизации и способствовать формированию мелкокристаллической структуры меди. Выявлено, что при введении лигатуры Al-Ti-B в расплав меди при температуре 1120...1130°C происходит формирование равноосной структуры меди. При этом с увеличением количества вводимой лигатуры средняя площадь сечения зерна увеличивается с 6,3 до 9,6 мм². Кроме того, происходит увеличение твердости меди по Бринеллю с 42,4 до 48 НВ. Повышение значений твердости по Бринеллю можно объяснить микролегированием меди алюминием и титаном, которые растворяются в меди, искажают ее кристаллическую решетку и тем самым упрочняют медь. Экспериментальные данные по величине зерна и времени затвердевания слитков меди марки М00 положены в основу расчета скорости зарождения центров кристаллизации и скорости их роста (табл. 8).

Таблица 8

Результаты определения параметров кристаллизации меди марки М00 с различным количеством вводимой лигатуры Al-Ti-B

Количество введенной лигатуры, мас. %	Средний размер зерна d _{ср} , м	Время полного затвердевания слитка t _{полн} , ч	Скорость зарождения центров кристаллизации n, 1/м ³ ·ч	Линейная скорость роста кристаллов с, м/ч
Без лигатуры	0,002832	0,007917	1,723·10 ¹⁰	0,402114
0,05	0,002986	0,008694	1,340·10 ¹⁰	0,385948
0,1	0,003386	0,008833	0,905·10 ¹⁰	0,430743
0,2	0,003422	0,009028	0,857·10 ¹⁰	0,426122
0,3	0,003460	0,009306	0,805·10 ¹⁰	0,417872
0,4	0,003478	0,009667	0,762·10 ¹⁰	0,404396
0,5	0,003496	0,010028	0,723·10 ¹⁰	0,391879
0,6	0,003514	0,010278	0,695·10 ¹⁰	0,384333

Установлено, что при увеличении количества вводимой лигатуры Al-Ti-B скорость зарождения центров кристаллизации уменьшается, а линейная скорость их роста остается практически постоянной, что приводит к увеличению среднего размера зерна в структуре меди марки М00.

Для изучения влияния добавок редкоземельных металлов с высоким коэффициентом модифицирующей активности на структуру и свойства меди проведены эксперименты по модифицированию меди марки М00 и М1 мишметаллом в количестве от 0,0025 до 0,0125 мас. %. Методика проведения эксперимента представлена выше.

Установлено, что при увеличении количества вводимого миш-металла наблюдается уменьшение средней площади сечения зерна для меди марки М00 с 5 до 0,9 мм², для меди марки М1 – с 6 до 0,45 мм² (рис. 7, 8).

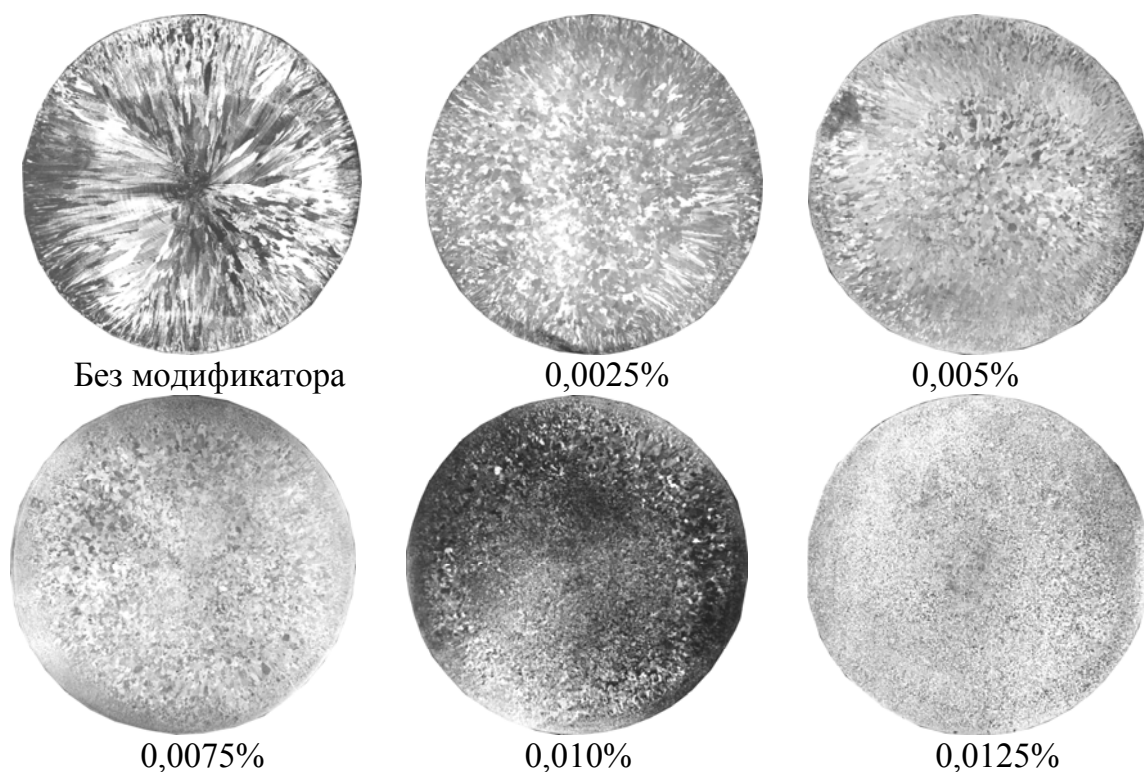


Рис. 7. Макроструктура слитков меди марки М00 в зависимости от количества введенного миш-металла

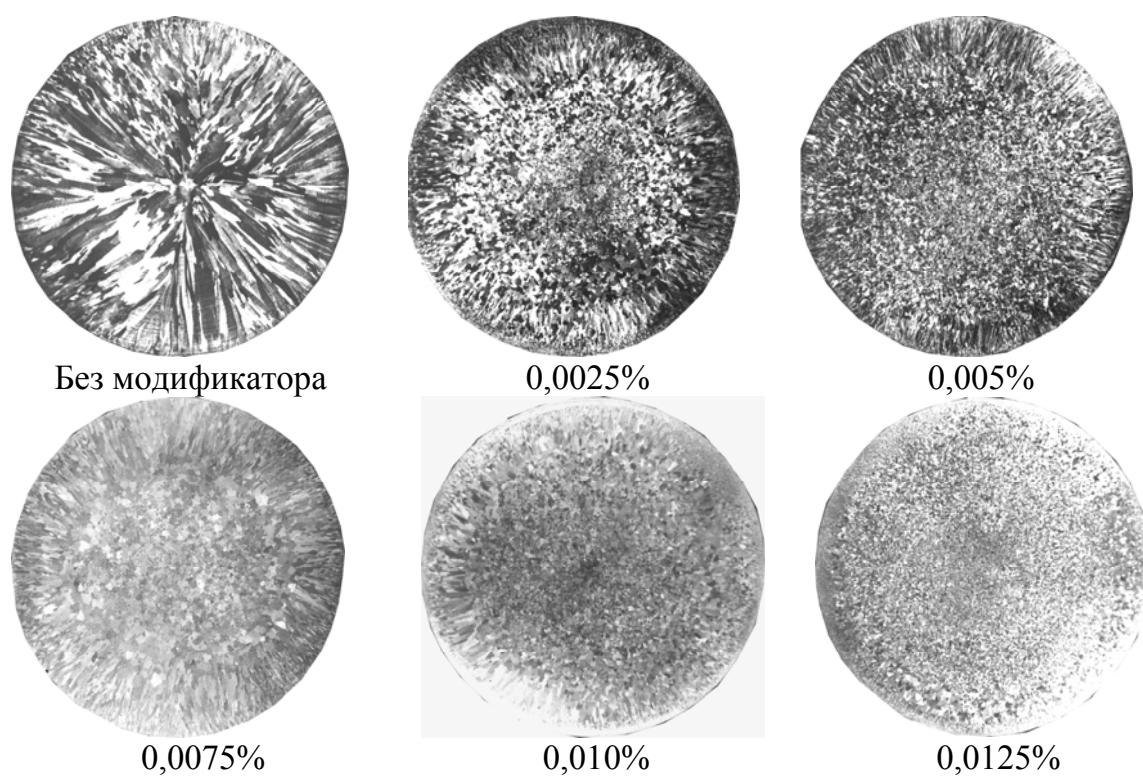


Рис. 8. Макроструктура слитков меди марки М1 в зависимости от количества введенного миш-металла

При анализе микроструктуры модифицированных образцов установлено, что средний размер дендритной ячейки при введении миш-металла для меди марки М1 уменьшается с 3,2 до 1,2 мкм, а для меди марки М00 – с 2,5 до 0,9 мкм (рис. 9).

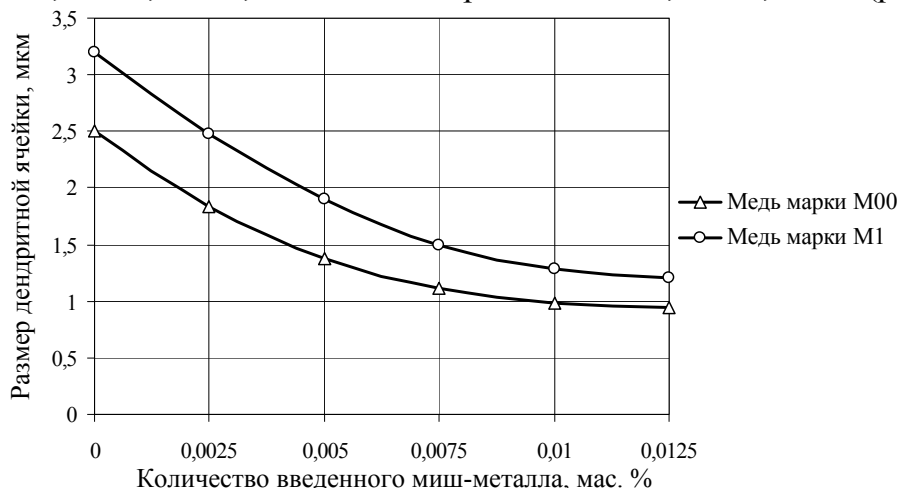


Рис. 9. Зависимость размера дендритной ячейки меди от количества введенного миш-металла

Отличие в размере дендритной ячейки для разных марок меди можно объяснить различным количеством примесей и разной величиной перегрева меди. По-видимому, измельчение дендритной ячейки связано с изменением характера кристаллизации меди. При введении миш-металла наблюдается изменение характера затвердевания меди с последовательного на объемный.

В ходе исследования было изучено влияние добавок миш-металла на механические свойства меди, такие как временное сопротивление разрушению при растяжении, относительное удлинение и твердость НВ (рис. 10-12).

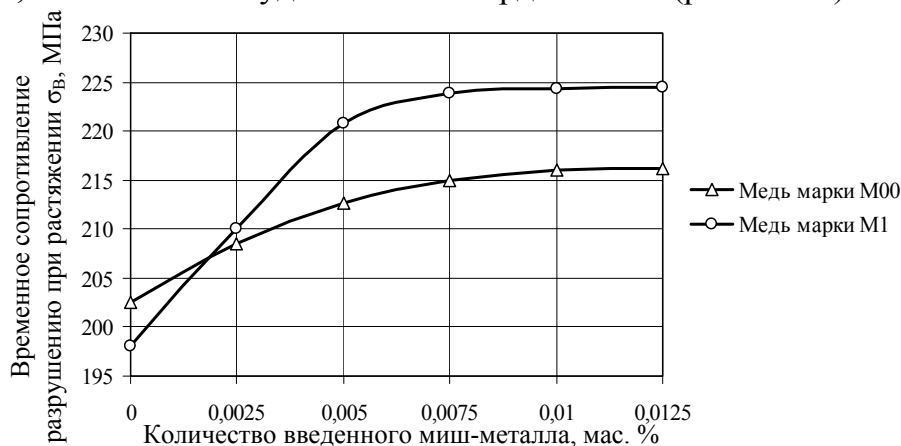


Рис. 10. Зависимость временного сопротивления разрушению при растяжении меди от количества введенного миш-металла

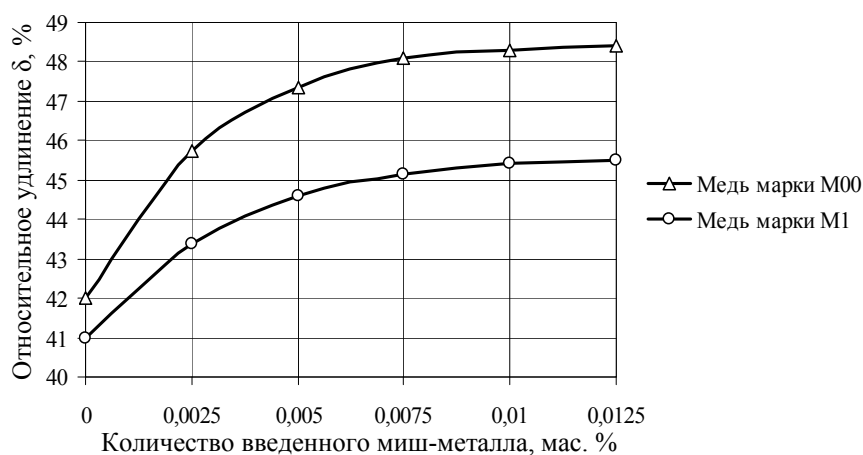


Рис. 11. Зависимость относительного удлинения меди от количества введенного миш-металла

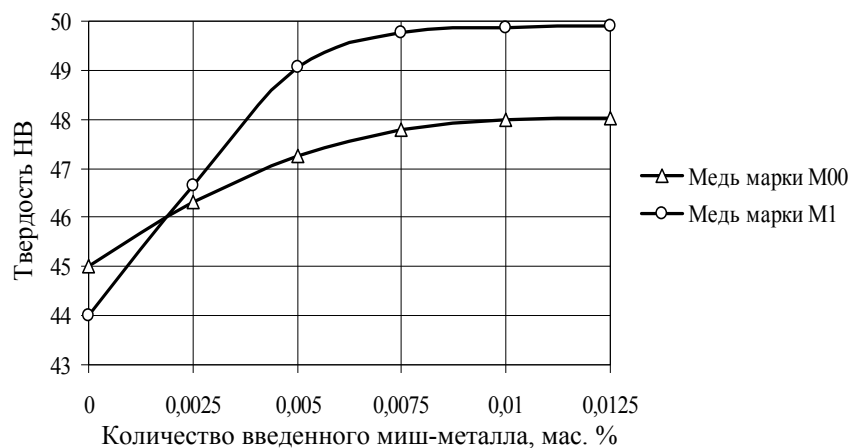
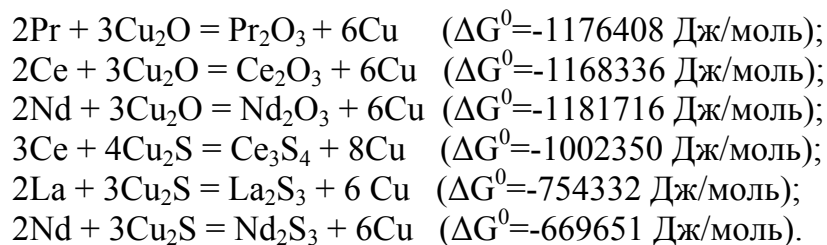


Рис. 12. Зависимость твердости меди от количества введенного миш-металла

Результаты испытания механических свойств образцов меди марок М00 и М1 показали, что при увеличении количества вводимого миш-металла наблюдается повышение значений временного сопротивления разрушению при растяжении, относительного удлинения и твердости по Бринеллю. При этом значительный рост механических свойств меди отмечается при введении до 0,0075 мас. % миш-металла. Дальнейшее увеличение количества вводимого миш-металла не приводит к повышению уровня механических свойств. Необходимо отметить, что значения относительного удлинения для меди марки М00 выше, чем для меди марки М1, а значения временного сопротивления разрушению при растяжении и твердости наоборот ниже. Это можно объяснить тем, что содержание примесей в меди марки М00 ниже, чем в меди марки М1. Полученные результаты механических испытаний согласуются с результатами металлографического анализа структуры меди марок М00 и М1.

Анализ результатов проведенных экспериментов по модифицированию меди марок М00 и М1 различными модификаторами, такими как магний, титан, лигатура алюминий-титан-бор, редкоземельные металлы в составе миш-металла, показал, что влияние перечисленных модификаторов на формирование структуры и свойств меди с различным содержанием примесей различное. Это свидетельствует о возможных отличиях в механизме модифицирования расплава меди в зависимости от содержания в ней примесей.

При определении механизма модифицирования меди различными добавками необходимо учитывать возможность образования тугоплавких соединений между примесями, содержащимися в расплаве, и вводимыми с модификаторами элементами. Присутствующие в меди примеси при введении миш-металла могут образовывать различные тугоплавкие соединения, например, оксиды, сульфиды, интерметаллиды и др. При введении в расплав редкоземельных металлов, входящих в состав миш-металла, вероятность образования того или иного соединения будет определяться более выгодными с термодинамической точки зрения условиями. В работе определялась термодинамическая вероятность протекания следующих реакций по величине изменения стандартной энергии Гиббса при температуре 1120°С, рассчитанной по методике, разработанной на кафедре «Теория металлургических процессов» УГТУ-УПИ и учитывающей возможные полиморфные превращения исходных веществ и продуктов реакции при данной температуре:



Результаты расчета показали, что все перечисленные реакции при температуре 1120°C возможны, но очередность их протекания различна. В первую очередь протекает реакция между редкоземельными металлами и оксидом меди с образованием соответствующих оксидов РЗМ, но нельзя исключать, что все перечисленные реакции могут протекать одновременно. Таким образом, при введении в расплав меди редкоземельных металлов возможно образование тугоплавких соединений, которые могут являться центрами кристаллизации. Кроме того, при использовании в качестве модификатора миш-металла появляется возможность использования в качестве шихтовых материалов для выплавки меди лома и отходов с повышенным содержанием примесей, поскольку редкоземельные металлы оказывают комплексное модифицирующее и рафинирующее действие на расплав меди.

Результаты проведенного исследования показали, что механизм и эффективность модифицирования зависят от содержания примесей в расплаве меди. Для меди марки М00, в которой максимальное содержание примесей составляет 0,04 мас. %, в основном реализуется механизм модифицирования, связанный с гетерогенизацией расплава, а для меди марки М1, в которой максимальное содержание примесей составляет 0,1 мас. %, наиболее вероятен классический зародышевый механизм модифицирования наряду с гетерогенизацией расплава.

При разработке промышленной технологии модифицирования расплава меди при непрерывном и полунепрерывном литье необходимо вводить модификатор в виде проволоки или прутка с помощью трайб-аппарата в разливочный ковш в случае непрерывной разливки меди в ленточный водоохлаждаемый кристаллизатор и в разливочную коробку в случае вертикального полунепрерывного литья. При этом рекомендуется вводить в качестве модификатора миш-металл из расчета 0,003...0,008 мас. % в виде биметаллической проволоки с медной оболочкой. Температура расплава при модифицировании для меди марки М00 должна составлять 1115...1120°C, а для меди марки М1 – 1160...1180°C.

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Выполненный анализ кристаллической структуры литых заготовок из меди, полученных различными способами литья, показал, что независимо от способа литья в них формируется крупнокристаллическая столбчатая структура. Причем, структура литой заготовки из меди марки М00, полученной при литье в ленточный водоохлаждаемый кристаллизатор, характеризуется наличием четырех зон, стыкующихся по пяти плоскостям. Кроме того, выявлено, что при литье меди в ленточный кристаллизатор существует большая вероятность образования трещин и неслитин на поверхности литых заготовок. Установлено наличие анизотропии свойств литой меди, получаемой при литье в водоохлаждаемый ленточный кристаллизатор. Твердость меди, измеренная в направлении перпендикулярном оси роста кристалла, оказывается величиной меньшей, чем твердость, измеренная в направлении оси роста кристалла. Показано, что при скорости литья 10,5 м/мин в направлении перпендикулярном оси роста кристалла твердость оказывается на уровне 42,5...43,5 НВ, а в направлении, соответствующем оси роста кристалла, она составляет 44 ... 45 НВ.

2. Выполнен металлографический анализ структуры литых заготовок, отлитых при различных скоростях и температурах литья. Установлено, что при увеличении скорости литья с 7 до 10 м/мин суммарная протяженность границ между структурными зонами заготовки увеличивается с 238 мм до 258 мм, при этом средний размер столбчатых зерен в поперечном сечении уменьшается с 1,83...2,26 мм до 1,25...1,41 мм. При увеличении температуры литья с 1120 до 1130°C суммарная протяженность границ структурных зон практически не изменяется и составляет 261 и 259 мм соответственно. Вместе с тем происходит незначительное увеличение размера столбчатых зерен в поперечном сечении с 1,38...1,56 мм до 1,52...1,68 мм.

3. Выполнен анализ содержания кислорода и водорода по литейному тракту в зависимости от температуры литья. Установлено, что распределение кислорода и водорода по литейному тракту при различных температурах расплава меди неравномерно. Выявлено, что содержание кислорода в пробе, отобранной в разливочном лотке, при температуре расплава меди 1120°C составляет 200 ppm, а при температуре разливки 1130°C содержание кислорода составляет 360 ppm. Следует отметить, что в большинстве случаев взаимосвязь между содержанием водорода и кислорода не соответствует общепринятым представлениям об их совместном присутствии.

4. Выполнен теоретический расчет распределения температуры меди по сечению литой заготовки размером 120×70 мм в зависимости от скорости и температуры литья. Показано, что разность температур между центром и поверхностью заготовки незначительно увеличивается при повышении скорости и температуры литья. Расчетom установлено, что при скорости литья 8 м/мин и температуре литья 1115°C разность температур между центром и поверхностью заготовки составляет 96°C, а при скорости литья 11 м/мин и температуре литья 1140°C она равна 100°C. По результатам расчета температурного поля по сечению заготовки размером 120×70 мм в процессе литья выведены закономерности нарастания твердой корочки меди во времени при разных температурах литья. При температуре литья 1115°C толщина корочки определяется зависимостью от времени $\delta = 1,201\tau^{1,1737}$, при 1120°C – $\delta = 0,8878\tau^{1,2475}$, при 1130°C – $\delta = 0,55\tau^{1,3445}$, при 1140°C – $\delta = 0,2957\tau^{1,4963}$. Полученные зависимости толщины твердой корочки от времени наглядно свидетельствуют об отклонении реального процесса затвердевания при высокой интенсивности охлаждения, характерной для условий формирования слитка в ленточном кристаллизаторе, от закона квадратного корня. По полученным закономерностям нарастания твердой корочки во времени построены профили лунки жидкого металла в зависимости от температуры и скорости литья. Установлено, что для предотвращения выхода лунки жидкого металла за пределы кристаллизатора при непрерывном литье медных заготовок размером 120×70 мм скорость литья в диапазоне температур 1130...1140°C должна быть ограничена 9...9,5 м/мин для исключения образования трещин на поверхности литой заготовки и возможных прорывов жидкого металла. По результатам расчета построена номограмма, позволяющая определить глубину лунки жидкого металла в зависимости от скорости литья, которая может быть использована в производственных условиях.

5. Теоретически исследован процесс модифицирования деформируемых сплавов с целью измельчения структуры, повышения уровня механических свойств и улучшения качества полуфабрикатов. Определены коэффициенты модифицирующей активности различных элементов в меди, на основании значений которых установлена принадлежность элементов к модификаторам и демодификаторам. В связи с этим изучено влияние магния, титана, лигатуры

Al-Ti-B, миш-металла на структуру и свойства меди марок М00 и М1. Установлено, что при введении в расплав меди магния, титана и РЗМ наблюдается измельчение структуры и повышение уровня механических свойств. Показано, что наибольший эффект наблюдается при использовании в качестве модификатора миш-металла. При этом происходит уменьшение средней площади сечения зерна для меди марки М00 с 5 до 0,9 мм², для меди марки М1 – с 6 до 0,45 мм² и формируется преимущественно равноосная мелкокристаллическая структура. Выявлено, что средний размер дендритной ячейки при введении миш-металла для меди марки М1 уменьшается с 3,2 до 1,2 мкм, а для меди марки М00 – с 2,5 до 0,9 мкм. Установлено, что с увеличением количества вводимого миш-металла отмечается повышение значений временного сопротивления разрушению при растяжении, относительного удлинения и твердости по Бринеллю.

6. Выполнен термодинамический анализ возможных реакций, протекающих при модифицировании расплава меди миш-металлом. Установлено, что наиболее вероятны реакции между редкоземельными металлами и оксидом меди с образованием оксидов РЗМ, таких как Pr₂O₃, Ce₂O₃, Nd₂O₃. Кроме того, возможно протекание реакций между РЗМ и сульфидом меди с образованием сульфидов редкоземельных металлов (Ce₃S₄, La₂S₃, Nd₂S₃). Образующиеся оксиды и сульфиды служат дополнительными центрами кристаллизации. При этом миш-металл оказывает комплексное модифицирующее и рафинирующее действие, что позволяет при выплавке меди использовать шихтовые материалы с повышенным содержанием примесей.

7. Проанализированы возможные механизмы модифицирования расплава меди с различным содержанием примесей. Показано, что для меди марки М00 в основном реализуется механизм модифицирования, связанный с гетерогенизацией расплава, а для меди марки М1 наиболее вероятен классический зародышевый механизм модифицирования наряду с гетерогенизацией расплава в связи с присутствием большего количества примесей. Предложен критерий оценки характера кристаллизации меди в условиях интенсивного внешнего охлаждения, учитывающий степень переохлаждения, скрытую теплоту кристаллизации и теплоемкость меди. Результаты работы прошли промышленную апробацию на ОАО «Ревдинский завод по обработке цветных металлов» и рекомендованы к внедрению на заводах, специализирующихся на обработке меди.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Мысик, Р. К. Анализ содержания водорода и кислорода в меди при непрерывном литье на установке HAZELETT / Р. К. Мысик, С. В. Брусницын, А. В. Сулицин, И. А. Груздева, С. Л. Смирнов, А. И. Голоднов // Труды IX съезда литейщиков России. – Уфа: УМПО, 2009. – С. 98-101.
2. Мысик, Р. К. Влияние микродобавок титана на структуру и свойства меди / Р. К. Мысик, С. В. Брусницын, А. В. Сулицин, И. А. Груздева, Д. Д. Лащенко, С. Л. Смирнов, А. И. Голоднов // Труды IX съезда литейщиков России. – Уфа: УМПО, 2009. – С. 131-132.
3. Логинов, Ю. Н. Анизотропия механических свойств дендритной структуры непрерывнолитой кислородсодержащей меди / Ю. Н. Логинов, Р. К. Мысик, С. В. Брусницын, А. В. Сулицин, И. А. Груздева, С. Л. Смирнов // Процессы литья. – 2009. – №3. – С. 50-58.
4. Логинов, Ю. Н. Влияние способа литья на свойства кислородсодержащей меди / Ю. Н. Логинов, Р. К. Мысик, С. В. Брусницын, А. В. Сулицин, С. Л. Смирнов // Литейщик России. – 2009. – №7. – С. 34-37.
5. Mysik, R. K. Titanium microaddition effect on structure and properties of copper / R. K. Mysik, S. V. Brusnitsyn, A. V. Sulitsin, I. A. Gruzdeva, A. I. Golodnov, S. L. Smirnov // Modern materials and technologies 2009: International Xth Russian–Chinese Symposium. Proceeding. – Khabarovsk: Pacific National University, 2009. – P. 25-28.

Подписано в печать	Формат 60x84 1/16	Бумага писчая
Офсетная печать	Тираж 120	Заказ №_____

Ризография НИЧ ГОУ ВПО УГТУ-УПИ

